

顶空-GC/MS 法测定漆包线中残留二甲基环硅氧烷

刘莹峰, 萧达辉, 李全忠, 周明辉,

李丹, 王云玉, 肖前, 翟翠萍, 郑建国

(广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东 广州 510623)

Determination of Dimethylcyclsiloxane in Enamelled Wires by Headspace-GC/MS

LIU Ying-feng, XIAO Da-hui, LI Quan-zhong, ZHOU Ming-hui, LI Dan,

WANG Yun-yu, XIAO Qian, ZHAI Cui-ping, ZHENG Jian-guo

(Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510623, China)

Abstract: A headspace-GC/MS method for the determination of dimethylcyclsiloxane in enamelled wires was developed. The dimethylcyclsiloxane such as hexamethylcyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane and dodecamethylcyclohexasiloxane were studied. The quality and the quantity analysis were done at the same time. Under the optimum separation condition, the four dimethylcyclsiloxane were separated very well. The recovery varies from 90.7% to 94.4%, the RSD of results varies from 7.90% to 9.42%, and the detection limitation is all at the level of 10^{-8} (ω). The method is simple, rapid, sensitive and accurate.

Key words: headspace-GC/MS; enamelled wires; dimethylcyclsiloxane

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0219-03

有机硅是一种人工合成, 结构上以硅原子和氧原子为主链的一种高分子聚合物。由于构成主链的硅-氧结构具有较强的化学键结, 因此有机硅高聚物的分子比一般有机高聚物对热、氧稳定得多。由于有机硅独特的结构, 兼备了无机材料与有机材料的性能, 因此有机硅被制成各式各样的粘接密封胶、灌封胶、绝缘涂料和硅脂等成品应用于各种电子装置中。漆包线广泛应用于各种电机、电子产品及其零配件的线圈中。由于漆包线对绝缘性能有特殊要求, 生产漆包线的绝缘漆通常都要使用硅油或硅树脂等有机硅产品, 但由于有机硅产品或多或少会含有少量低聚物, 如六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷和十二甲基环六硅氧烷。当绝缘漆涂在线圈表面被烘干后, 这些二甲基环硅氧烷仍然会有部分残留。二甲基环硅氧烷的存在, 不但会影响漆包线的使用寿命, 而且这些残留的二甲基环硅氧烷在空气中挥发出来达到一定浓度后, 对水生环境有长期的有害作用和削弱生殖能力的危险。随着环保意识的提高, 政府和公众不但对漆包线中残留溶剂挥发物的限制要求越来越严格^[1], 还开始关注漆包线中残留二甲基环硅氧烷。但如何检测漆包线中残留二甲基环硅氧烷的含量, 国内外还没有一套成熟的方法。本工作拟采用顶空进样 GC/MS 法对漆包线中的残留二甲基环硅氧烷进行定性和定量分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890 GC/HP5975C MSD 气相色谱-质谱联用仪: 美国 Agilent 公司产品; G1888 型顶空进样器: 美国 Agilent 公司产品; 顶空瓶 20 mL。

六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷和十二甲基环六硅氧烷 (色谱纯): 德国 ABCR 公司提供; 正己烷 (色谱纯)。

1.2 试验条件

1.2.1 顶空条件 顶空温度 150 °C; 顶空时间 60 min。

1.2.2 色谱条件 DB-5 MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 柱初温 40 °C, 保留 2 min, 以 10 °C·min⁻¹ 升温至 200 °C, 保留 1 min, 再以 25 °C·min⁻¹ 升温至 280 °C, 保留 2 min; 进样口温度 250 °C; 载气 He; 柱流量 1.0 mL·min⁻¹, 恒流; 分流比 10:1。

1.2.3 质谱条件 EI 离子源, 电子能量 70 eV, 质量扫描范围 m/z 20~700, 四极杆温度 150 °C, 离子源温度 230 °C, GC/MS 接口温度 260 °C。

1.3 样品处理

1.3.1 标准储备液的配制 准确称取各 0.050 0 g 标准样品, 置于 100 mL 容量瓶中, 用正己烷定容至 100 mL。

1.3.2 标准工作溶液的配制 用正己烷将上述标准溶液稀释成浓度为 5.0、10、50、100 mg·kg⁻¹ 的混合标准工作溶液, 备用。

1.3.3 顶空进样样品的制备 称取 2 g (准确至 0.001 g) 漆包线样品, 卷绕在 9 mm 的玻璃棒上, 用切割机剪掉之后, 放入 20 mL 顶空瓶中, 在瓶底均匀散开, 加盖密封。

2 结果与讨论

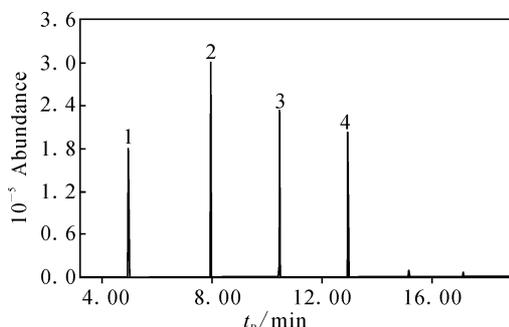
2.1 顶空条件的优化

过低的顶空温度不利于残留二甲基环硅氧烷的挥发。经试验, 顶空温度以 150 °C 为最佳。

顶空时间分别选择 20、30、45、60、70 min 进行试验, 结果表明, 60 min 和 70 min 的检测结果一致, 60 min 为最佳顶空平衡时间。

2.2 色谱条件的优化

采用 1.2.2 色谱条件, 4 种二甲基环硅氧烷在 DB-5 MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 上得到很好的分离。二甲基环硅氧烷标准样品总离子流色谱图示于图 1。



注: 1. 六甲基环三硅氧烷; 2. 八甲基环四硅氧烷; 3. 十甲基环五硅氧烷; 4. 十二甲基环六硅氧烷

图 1 二甲基环硅氧烷标准样品的总离子流图
Fig.1 TIC of dimethylcyclorosiloxane standard sample

2.3 定量分析的线性系数、线性范围和检测限

用微量注射器分别准确加入 5 μL 标准工作溶液于顶空瓶中, 测试残留二甲基环硅氧烷各组分的检测限和线性响应范围。结果表明, 在选定条件下, 各组分检出限均达到 10^{-8} (ω)。在 $2.5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-6}$ (ω) 范围内, 线性相关系数均在 0.999 1~0.999 5 之间。

2.4 回收率试验

在装有 2 g 样品的顶空瓶中定量加入 5 μL 混合标准溶液, 测试二甲基环硅氧烷各组分的加标回收率, 回收率均高于 90%。

2.5 方法精密度

取 8 份同一待测样品, 按照 1.3.3 步骤处理, 分别测试其中二甲基环硅氧烷各组分的含量, 计算方法的精密度。结果表明, 该方法具有良好的精密度, 二甲基环硅氧烷各组分的保留时间、特征质量离子、回收率、相关系数以及相对标准偏差列于表 1。

表 1 二甲基环硅氧烷各组分的保留时间、特征质量离子、回收率、相关系数以及相对标准偏差
Table 1 Determination results of retention time, characteristic ion, recovery, correlation coefficient, and relative standard deviation of dimethylcycloroxane

环状硅氧烷低聚物名称	色谱保留 时间/min	定性用特征离子/ (m/z)	定量用特征离子/ (m/z)	回收率/%	线性相关系数	相对标准偏差/%
六甲基环三硅氧烷	4.97	207, 208, 209	207	91.2	0.999 5	9.42
八甲基环四硅氧烷	7.95	281, 282, 283	281	92.3	0.999 4	8.84
十甲基环五硅氧烷	10.46	355, 267, 73	355	94.4	0.999 1	7.90
十二甲基环六硅氧烷	12.93	341, 429, 73	341	90.7	0.999 2	8.66

2.6 实际样品分析

用以上方法对客户提供的 4 种不同的漆包线样品进行有害挥发物含量测定, 结果列于表 2。

表 2 不同的漆包线样品中二甲基环硅氧烷含量测定结果
Table 2 Determination results of dimethylcycloroxane in different enameled wires

组分名称	含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
	A-0.030	A-0.15	A-0.032	A-0.03a
六甲基环三硅氧烷	0.072	0.042	0.008	0.041
八甲基环四硅氧烷	0.005	0.008	0.011	0.011
十甲基环五硅氧烷	0.007	0.006	0.010	0.006
十二甲基环六硅氧烷	0.006	0.008	0.010	0.008

自 2008 年以来, 采用本方法共检测了 60 多批不同类型的漆包线样品, 均获得满意结果。

3 小结

本工作所建立的顶空气相色谱-质谱法测定漆包线中残留二甲基环硅氧烷, 方法简便快捷、干扰少、灵敏度高、准确性好、适用范围广, 适用于各种漆包线中残留二甲基环硅氧烷的定性定量分析。

参考文献:

- [1] 王忠友, 刘莹峰, 周明辉, 等. 顶空-GC-MS 法测定漆包线中残留有害挥发物[J]. 检验检疫科学, 2004, 14(2): 57-58.
- [2] 肖 前, 郑建国, 翟翠萍. GC-MS 特征质量离子分析法在禁用偶氮染料检验中的应用[J]. 分析测试学报, 1999, 18(2): 32-35.
- [3] 黄 芳, 吴惠勤, 林晓珊. 甲醛残留量的顶空气相色谱-质谱分析法测定[J]. 分析测试学报, 2002, 21(增): 25-26.